

На правах рукописи

*Садыкова*

Садыкова Зиля Одаровна

Биокаталитическая очистка  
сернисто-щелочных сточных вод

03.01.06 - Биотехнология (в том числе бионанотехнологии)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Казань – 2016

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

Научный руководитель:	доктор технических наук, профессор, Сироткин Александр Семенович
Официальные оппоненты:	Кирсанов Владимир Васильевич, доктор технических наук, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева - КАИ», профессор кафедры общей химии и экологии Максимова Юлия Геннадьевна, доктор биологических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт экологии и генетики микроорганизмов» Уральского отделения РАН, старший научный сотрудник лаборатории молекулярной микробиологии и биотехнологии
Ведущая организация:	Институт проблем экологии и недропользования Академии наук Республики Татарстан

Защита состоится «7» декабря 2016 года в 16:00 часов на заседании объединенного совета по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Д 999.097.02 на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, зал заседаний Ученого Совета (А-330).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте [www.kstu.ru](http://www.kstu.ru).

Автореферат диссертации разослан «22» октября 2016 года

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
Д 999.097.02



Степанова  
Светлана  
Владимировна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы диссертационной работы** определяется необходимостью разработки эффективных биотехнологических процессов обезвреживания сточных вод с глубокой биотрансформацией их компонентов. Одной из основных проблем предприятий нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности является интенсификация действующих и/или разработка новых технологий биоокисления высокотоксичных и сильнозагрязненных сернисто-щелочных стоков (СЩС). Существует большое количество методов очистки СЩС, имеющих, тем не менее, такие недостатки как высокая энергоемкость, сложность технологического оформления. С учетом способности специализированных культур микроорганизмов к окислению восстановленных соединений серы, опыта эксплуатации биологических очистных сооружений, а также высокоэффективных процессов каталитического сероокисления актуальным является разработка основ биокаталитической технологии обезвреживания серосодержащих сточных вод.

**Цель** диссертационных исследований состояла в получении новых экспериментальных данных биокаталитического окисления СЩС смешанной накопительной культурой сероокисляющих микроорганизмов, иммобилизованных на поверхности гетерогенных катализаторов, и разработке технологических приемов биообезвреживания указанных сточных вод. Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- выделение накопительных культур сероокисляющих микроорганизмов из различных источников для сравнительной оценки их активности и выбора наиболее подходящей для исследуемого процесса;
- исследование процесса очистки СЩС иммобилизованными клетками на поверхности гетерогенных катализаторов в сравнении с инертными носителями,
- исследование закономерностей процессов сероокисления в модельной системе;
- разработка принципиальной технологической схемы биокаталитической очистки на основе полученных экспериментальных данных.

**Научная новизна работы.** Получены новые экспериментальные данные биокаталитического окисления восстановленных соединений серы в составе СЩС.

Усовершенствована технологическая схема очистки СЦС путем включения дополнительных стадий очистки на основе полученных результатов. Исследован совместный процесс биокаталитического окисления восстановленных соединений серы в составе СЦС иммобилизованными сероокисляющими микроорганизмами на поверхности катализаторов сероокисления. Модифицирован состав питательной среды (ПС) Бейеринка для обеспечения эффективного выделения накопительной культуры сероокисляющих микроорганизмов, таким образом, усовершенствован способ накопления активной биомассы микроорганизмов и, соответственно, активной биопленки на поверхности активного носителя для предложенной технологии. Предложено оригинальное решение повышения эффективности биокаталитической очистки СЦС на основе обогащения культуры иммобилизованных сероокисляющих микроорганизмов суспензионной микробной культурой.

**Практическая значимость** заключается в разработке технологических основ и приемов интенсификации работы очистных сооружений, позволяющих обеспечить требуемое качество очистки стоков без капитальных затрат на реконструкцию очистных сооружений. В результате обоснования применения биокаталитической локальной очистки сточных вод даны рекомендации научно-технического центра «AhmadullinS: Наука и Технологии», направленные на увеличение окислительной мощности очистных сооружений. Предотвращенный экономический ущерб окружающей среде в случае внедрения локальной биокаталитической очистки СЦС составит более 127 млн. руб/год.

**Апробация работы.** Основные положения и результаты диссертационной работы были доложены на X, XIII Международных конференциях молодых ученых «Пищевые технологии и биотехнологии» (г. Казань, 2009, 2012), IV научной конференции «Промышленная экология и безопасность» (г. Казань, 2009), на III Международной научно-практической конференции «Современные проблемы безопасности жизнедеятельности: настоящее и будущее» (г. Казань, 2014), ежегодных научных сессиях Казанского национального исследовательского технологического университета (2009-2016 гг.). Результаты научно-исследовательской работы в рамках диссертации отмечены дипломом ОАО «Ак Барс Банк» на XI Республиканском конкурсе «50 лучших инновационных идей для Республики Татарстан» в 2015 году.

**Публикации.** Основные положения диссертационной работы опубликованы в 7 статьях в научно-технических журналах и сборниках, в том числе 3 – в журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки России.

**Личный вклад автора** состоит в обсуждении постановки цели и задач исследований, объектов и методов исследований, непосредственном участии в проведении экспериментальных исследований, систематизации и интерпретации полученных результатов, формулировании научных положений и выводов, написании статей и тезисов докладов.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация изложена на 135 страницах машинописного текста, состоит из введения, шести глав, заключения и библиографического списка, включающего 145 наименований работ отечественных и зарубежных авторов. Приложение занимает 7 страниц. Работа проиллюстрирована 23 рисунками и 27 таблицами.

#### **Основное содержание работы.**

**Во введении** обоснована актуальность темы. **В первой главе** рассмотрен состав СЩС, их воздействие на окружающую среду, дана общая характеристика методов очистки производственных стоков, а также описаны биоагенты, участвующие в биологической очистке сточных вод, и носители для иммобилизации микроорганизмов. **Во второй главе** описаны экспериментальные этапы, исследованные объекты и использованные аналитические методы. В качестве объектов исследований в диссертации были рассмотрены: ассоциации сероокисляющих микроорганизмов, выделенные из различных источников (активный ил, биопленка, почва, нефть); нефть высокосернистая Омбийского месторождения РТ; СЩС и его модельный раствор (МР СЩС); носители для иммобилизации микробных клеток. Иммобилизацию клеток ассоциаций сероокисляющих микроорганизмов на поверхности различных материалов проводили в селективной питательной среде (ПС) Бейеринка, в которую из расчета объема  $200\ (100)\ \text{см}^3$  вносилась бактериальная суспензия сероокисляющих микроорганизмов (10% об.). Объем сухого носителя в среде составлял  $10\ \text{см}^3$ . Продолжительность иммобилизации составляла 24 суток. После завершения периода иммобилизации в опытных системах ПС культивирования заменялась на СЩС либо на МР СЩС. В ходе культивирования ассоциаций

сероокисляющих микроорганизмов в ПС (в том числе с внесением нефти как источника соединений серы), СЩС и МР СЩС контролировали изменение концентрации субстратов - тиосульфатов и сульфидов, а также продуктов биоокисления - сульфатов и полиитионатов. Химическое потребление кислорода (ХПК) определяли методом бихроматной окисляемости. Концентрацию растворенного кислорода и значения pH контролировали с использованием мультифункционального анализатора pH/Oxi 340i. Кроме того, значения pH в ряде экспериментов регистрировали с использованием двухзонной индикаторной бумаги DUOTEST с ценой деления 0,3. Кинетику роста биомассы оценивали по концентрации белка в культуральной жидкости после проведения щелочного гидролиза методом Брэдфорд и подсчетом количества клеток (число КОЕ) методом Коха. Для характеристики скорости роста и превращения субстратов рассчитывали значения экономических коэффициентов - выхода биомассы и образования продукта от потребленного субстрата (компонентов сточной воды) ( $Y_{x/s}$  и  $Y_{p/s}$  соответственно), метаболического коэффициента  $q_s$ , определяющего скорость потребления субстрата единицей биомассы в единицу времени. Для расчета балансовых отношений значения концентраций сульфид-, тиосульфат- и сульфат-ионов были пересчитаны на содержание в них серы. Коэффициент пересчета для  $H_2S$  и  $S^{2-}$  принимался 0,94,  $S_2O_3^{2-}$  - 0,53,  $SO_4^{2-}$  - 0,34. Дегидрогеназную активность исследуемых ассоциаций определяли по методу, описанному П.Ю. Галицкой; при этом в качестве субстрата использовали 10% растворы глюкозы и тиосульфата натрия. Для характеристики микробных ассоциаций использовались классические микробиологические методы: микроскопический анализ с фазово-контрастным устройством; анализ культуральных и морфологических признаков микробных ассоциаций. Результаты экспериментальных исследований были обработаны с помощью пакета программ STATISTICA 5.5 и Microsoft Excel для Windows 8.1. В третьей главе приведены результаты исследования накопительных культур сероокисляющих микроорганизмов, выделенных из почвы, нефти, а также активного ила и биопленки очистных сооружений. Выделение накопительных и чистых сероокисляющих и других микробных культур из аборигенной микрофлоры нефти проводили с использованием метода предельных разведений образцов высокосернистой нефти в физиологическом



растворе, а также с предварительной подготовкой нефти для микробиологического анализа. Для этого проводили культивирование аборигенной микрофлоры в составе образцов нефти (1% об.) в физиологическом растворе в течение 24 ч при температуре 28°C с дополнительной аэрацией жидкости. В результате микробиологического анализа исследованных образцов нефти установлено преобладание аэробных хемоорганогетеротрофных микроорганизмов (более 80% от общего числа КОЕ). Сероокисляющие микроорганизмы выделялись на селективных ПС и составили около 18% от общего числа микроорганизмов. Для оценки устойчивости к присутствию нефти и нефтепродуктов проводили их культивирование в питательной среде, в которой высокосернистая нефть (2% об.) одновременно являлась единственным источником серы и потенциальным токсикантом. По результатам исследования можно сделать вывод о низкой сероокисляющей способности аборигенной сероокисляющей микрофлоры нефти: при длительном периодическом культивировании (до 23 суток) концентрация сульфатов в культуральной жидкости не достигает 50 мкг/дм<sup>3</sup>. Для окисления серосодержащих компонентов нефти были исследованы музейные ассоциации сероокисляющих микроорганизмов кафедры промышленной биотехнологии ФГБОУ ВО КНИТУ. По результатам накопления конечного продукта окисления - сульфат-ионов, а также по показателям роста и развития микроорганизмов (ДГА, КОЕ, концентрация белка) для исследования процесса очистки СЦС была выбрана микробная ассоциация сероокисляющих микроорганизмов ЕА2, в составе которой в качестве доминантной культуры был выявлен штамм *Achromobacter* sp. (Перушкина Е.В., 2008). **Исследование активности ассоциации ЕА2 в присутствии толуола.** Исследовались три биологические системы: Неадаптированная система: 225 см<sup>3</sup> ПС2+30 см<sup>3</sup> бактериальной суспензии ассоциации ЕА2+25 см<sup>3</sup> толуола. Адаптированная система: предварительно культивированная ассоциация ЕА2 в 250 см<sup>3</sup> ПС2 в присутствии 0,8% (об.) толуола в течение 16 суток+25 см<sup>3</sup> толуола. Имобилизованная система: предварительно имобилизованная на носителе типа «Шлейф» ассоциация ЕА2 в 250 см<sup>3</sup> ПС2 в течение 16 суток+25 см<sup>3</sup> толуола. В процессе исследований было установлено, что толуол в концентрации 10%(об) в ПС проявляет значительный токсический эффект для суспендированных неадаптированных и предварительно

адаптированных клеток сероокисляющих микроорганизмов в отличие от иммобилизованной культуры, проявившей существенную активность окисления тиосульфата до сульфата (рис. 1). В четвертой главе проведено исследование процесса очистки СЦС накопительной культурой сероокисляющих микроорганизмов EA2, иммобилизованных на поверхности различных материалов – керамзита и катализатора КС-20, содержащего в качестве активного сероокисляющего компонента фталоцианин кобальта.

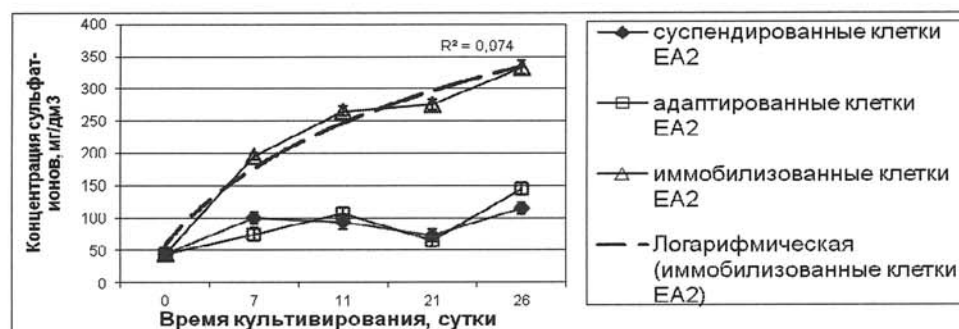


Рисунок 1 – Образование сульфатов, ассоциация EA2 на ПС с толуолом 10%(об)

Объектом исследований являлись СЦС после каталитического окисления с учетом разбавления в 20 раз (табл. 1).

Таблица 1 – Состав СЦС ОАО «Сибур-Нефтехим», нефтехимический завод г. Кстово

Массовая доля компонента, г/дм <sup>3</sup>	Исходные	Окисленные катализатором	Разбавленные в 20 раз
Сульфида натрия	38	0,6	0,03
Сульфита натрия	~0	7,9	~0,4
Сульфата натрия	2,8	12,6	~0,6
Тиосульфата натрия	14	46	2,3
Нефтепродуктов	0,1	0,001	$0,05 \cdot 10^{-3}$
рН	12,4	12,4	12,4

Наиболее полное удаление основного субстрата – тиосульфат-ионов отмечено в биокаталитической системе, а вклад биоокисления в общий биокаталитический процесс составил более 60% (рис.2).

Эффективность семисуточного биоокисления тиосульфат-ионов микроорганизмами, иммобилизованными на поверхности керамзита и катализатора КС-20, в 1,8 и 2,6 раза, соответственно, превышает эффективность химического каталитического окисления.



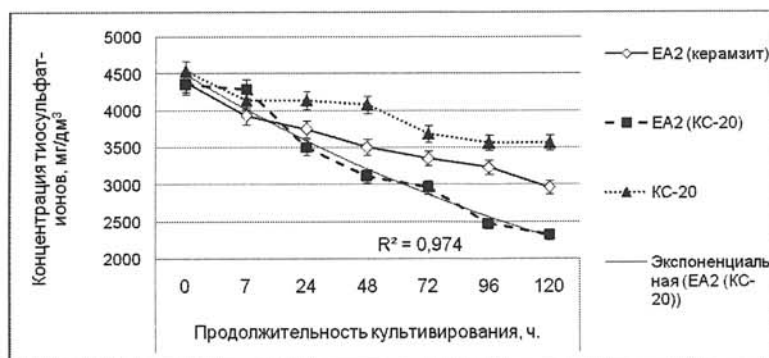


Рисунок 2 – Изменение концентрации тиосульфат – ионов в процессе биоокисления СЦС иммобилизованными клетками сероокисляющих микроорганизмов на поверхности различных носителей

Для оценки эффективности развития иммобилизованных микроорганизмов был проанализирован прирост биомассы закрепленных клеток по абсолютно сухому веществу (АСВ, г): для ассоциации EA2, иммобилизованной на катализаторе, составил 0,23, на керамзите – 0,09. Экономический коэффициент выхода биомассы  $Y_{x/s}$  для ассоциации EA2 на КС-20 равен 0,11, а для ассоциации EA2 на керамзите  $Y_{x/s}=0,06$ . Полученные экспериментальные данные позволили в дальнейшем определить удельную степень очистки (УСО, мг ХПК/мг АСВ) по ХПК: для ассоциации EA2, иммобилизованной на керамзите – 1,2; на КС-20 – 2,7. Основываясь на литературных данных (Кочетков А.Ю., 2007), было предположено, что применение в процессах биологической очистки гетерогенного катализатора на полимерной основе обеспечивает высокую сорбционную способность растворенного кислорода на внешней геометрической поверхности катализатора, за счет его гидрофобности, а также окисляемых компонентов на активных центрах катализатора, что обеспечивает доступность на поверхности носителя как субстрата, так и кислорода для микроорганизмов. Согласно полученным результатам изменения значений ХПК (для ассоциации, иммобилизованной на керамзите, катализаторе и катализатор КС-20 соответственно составили,  $\text{мг O}_2/\text{дм}^3$ : 240, 540, 480). Ассоциация EA2, иммобилизованная на катализаторе КС-20, в течение 7-суточного процесса очистки обеспечивает снижение значений ХПК сточной воды в 2,5 раза. При этом сам катализатор вносил значительный вклад в снижение ХПК: отмечено двукратное снижение в системе с катализатором. Ассоциация EA2, иммобилизованная на керамзите, обеспечила снижение ХПК сточной воды примерно в 1,5 раза. Поэтому

дальнейшие исследования были направлены на выделение новой активной культуры сероокисляющих микроорганизмов. В качестве источника сероокисляющих микроорганизмов использовалась биопленка, полученная в процессе длительной биофилтрации сточных вод производства нитроцеллюлозы в лабораторных условиях. В процессе выделения данной накопительной культуры была выявлена особенность, что в питательной среде Бейеринка без внесения  $\text{NaHCO}_3$  процесс выделения и накопления биомассы происходит быстрее и эффективнее. Предположительно, это связано с выведением из состава питательной среды соединения железа как одного из важных элементов дыхательной цепи в результате химического взаимодействия компонентов питательной среды. В ходе исследований выделенной ассоциацией сероокисляющих микроорганизмов биопленки (ассоциация НК) было показано, что внесение буферного компонента ПС – гидрокарбоната, являлось необязательным. В результате ПС2 (Бейеринка) была модифицирована в среду \*ПС2 (без гидрокарбоната натрия). В пятой главе для выявления механизмов окисления восстановленных соединений серы исследования проводились в модельном растворе СЩС. Исследовались 6 опытных систем: ОС1 – гетерогенный катализатор (КС-20); ОС2 – иммобилизованная накопительная культура сероокисляющих микроорганизмов биопленки (НК) на поверхности гетерогенного катализатора КС-20 (биокаталитическая система БКС-20); ОС3 – гетерогенный катализатор (Ni+ПП); ОС4 – НК на поверхности гетерогенного катализатора Ni+ПП (биокаталитическая система BNi+ПП); ОС5 – НК на поверхности полиэтиленовых гранул (ПЭ) – инертного носителя (биологическая система БПЭ); ОС6 – контрольная - МР СЩС, для анализа окисления соединений серы кислородом воздуха. Для оценки сероокисляющей активности образцов биопленки, накопленных на поверхности гетерогенных катализаторов и полиэтиленовых гранул в длительном процессе обезвреживания МР СЩС, проводилась неоднократная его замена с анализом эффективности сероокисления его компонентов. Кинетика изменения концентрации тиосульфат-ионов в процессе очистки МР СЩС представлена на рисунке 3. Эффективность химического окисления тиосульфатов в системах с гетерогенными катализаторами (1, 3) приблизительно одинакова и составляет менее 60%, что связано с условиями проведения очистки. Оптимальная температура каталитической реакции

60°C–90°C. Отмечено, что в биокаталитической ОС4 (BNi+ПП) эффективность окисления ниже, чем в системе с тем же катализатором ОС3 (Ni+ПП), что, вероятно, связано с ингибированием ферментов прикрепленных клеток на поверхности катализатора никелем.

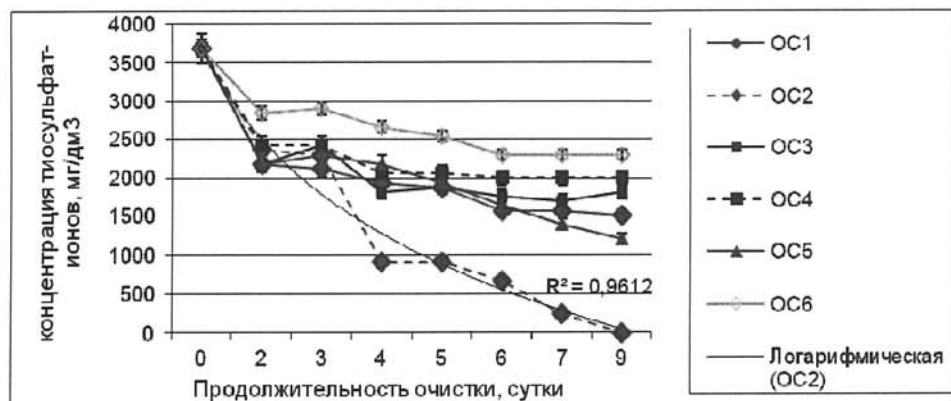


Рисунок 3 – Изменения концентрации тиосульфат-ионов при окислении МР СЦС

При этом накопительная культура состоит преимущественно из сероокисляющих бактерий, которые являются медленно растущими, что приводит к незначительному уменьшению поверхности контакта фаз катализатора Ni+ПП и снижению его окислительной способности (менее 10%). Далее отмечено, что микроорганизмы на поверхности инертного носителя (5) проявляют значительную активность. Наконец, следует заметить, что после первоначальной активной трансформации тиосульфата при перемешивании раствора в первые двое суток в дальнейшем не наблюдается значительного снижения его концентрации. Наибольшее изменение концентрации тиосульфат-ионов на 9 сутки относительно их начального содержания составило 3690, 5 мг/дм³ для ОС2. Отмечено, что первые трое суток каталитическая ОС1 и биокаталитическая система ОС2 сопоставимы по снижению тиосульфат-ионов. Несмотря на то, что катализатор и биомасса в отдельности проявляют активность, не было обнаружено положительного эффекта от их взаимодействия, эффект проявляется на четвертые сутки. Ингибирование клеток на поверхности катализатора связано с окислением сульфид-ионов, которое происходит в первые трое суток. Реакции окисления неорганических сульфидов кислородом в присутствии гетерогенных катализаторов имеют свободно-радикальный характер (Буй Динь Нь, 2013). Реакция окисления сульфид-иона начинается только после достижения критической концентрации радикалов. Полагают, что важным в этом

процессе является образование атомарного кислорода, который реагирует с  $H_2O$  и  $O_2$  с образованием  $H_2O_2$  и  $O_3$  соответственно. Вероятно, высокая реакционная способность свободных радикалов определяет их токсическое влияние на клетки микроорганизмов. Применение суспензионной культуры микроорганизмов совместно с катализатором Ni+ППИ приводит к повышению окислительной способности в сравнении с каталитической системой на вторые сутки более чем на 15%, однако дальнейшего снижения тиосульфат-ионов не наблюдается, что подтверждает ингибирование клеток в результате иммобилизации на поверхности катализатора Ni+ППИ. С целью сокращения времени очистки был проведен повторный опыт с МР СЦС того же состава с дополнительным внесением суспензии микроорганизмов в системы с иммобилизованными микроорганизмами (ОС2 и ОС5) в количестве 5% об. Согласно полученным результатам, эффективность биоокисления количественно сравнима с результатами сероокисления в первом и втором цикле очистки и сопровождается невысокими значениями экономического коэффициента по продукту  $Y_{p/s}$ , равными для ОС2 и ОС5 0,32 и 0,25 соответственно. Однако следует отметить сокращение продолжительности процесса в два раза. Внесение адаптированных к составу стока микроорганизмов, способствует сокращению процесса очистки до 4 суток для системы ОС5 и до 3 суток для ОС2. Накопительная культура микроорганизмов, внесенная в ОС2 и ОС5 третьем цикле очистки, представляла собой активную биомассу, адаптированную к составу стока. Выделение накопительной культуры проводилось в \*ПС2, дальнейшее культивирование (16 суток) – отъемно-доливным способом с внесением МР СЦС. Сравнительная характеристика ассоциаций сероокисляющих микроорганизмов ЕА2 и НК представлена в таблице 2. В шестой главе на основании полученных результатов проведенных исследований представлен биокаталитический процесс обезвреживания СЦС, предполагающий две последовательные ступени: 1) Каталитическая очистка стоков с использованием гетерогенных катализаторов (технология LOCOS, НТЦ Ahmadullins); 2) Биокаталитическая очистка в капельном биофильтре с объемной загрузкой из катализатора КС-20 с иммобилизованными на нем сероокисляющими микроорганизмами в составе ассоциаций, выделенных и исследованных выше: ЕА2 и НК (табл.2).

Таблица 2 – Характеристика ассоциаций ЕА2 и НК

Ассоциация	ЕА2	НК
Селективная ПС	Бейеринка	Бейеринка без $\text{NaHCO}_3$
Источник выделения	Активный ил БОС ОАО «КЗСК»	Биопленка производства нитроцеллюлозы ФГУП «ГосНИИХП»
Подвижность	Способны к быстрому движению, вращению, встречаются и неподвижные	способны к движению, встречаются и неподвижные
Окраска по Граму	Гр <sup>-</sup>	Гр <sup>-</sup>
Форма, размер, цвет (оптические свойства) колоний	Один из доминантных штаммов <i>Achromobacter</i> sp. S31	Округлая, 1-2 мм, белый, прозрачные, профиль выпуклый
Микроскопическая картина		Короткие палочки

Необходимо отметить, что в ходе проведенных исследований установлено, что оптимизированный состав питательной среды Бейеринка без  $\text{NaHCO}_3$  способствует быстрому выделению активной накопительной культуры сероокисляющих микроорганизмов, что обеспечит бесперебойную работу биофильтра. Технологическая схема разработанного процесса приведена на рисунке 4.

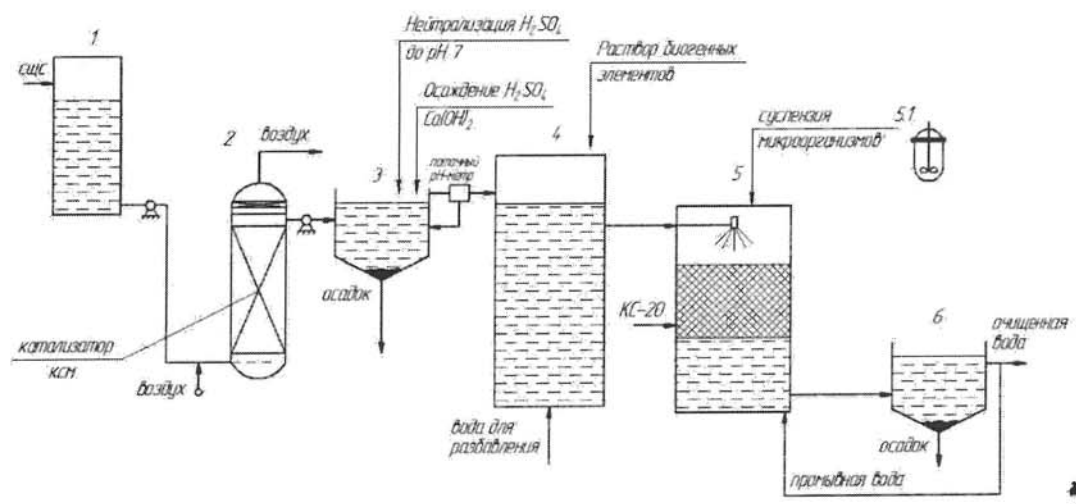


Рисунок 4 – Принципиальная технологическая схема биокаталитической очистки СЦС: 1 – накопительная емкость для СЦС; 2 – блок гетерогенно-каталитической очистки стоков; 3 – первичный отстойник/ реактор с мешалкой с аэратором для подачи  $\text{CO}_2$ ; 4 – узел разбавления и кондиционирования; 5 – биофильтр; 5.1 – инокулятор; 6 – вторичный отстойник.



Предлагаемая технология биокаталитической очистки позволяет обеспечить требуемое качество очистки концентрированных СЩС нефтеперерабатывающего завода производительностью до 100 тыс.тонн/год. Метод гетерогенно-каталитического обезвреживания СЩС – процесс ЛОКОС (схематично (2)) состоит в окислении кислородом воздуха (при  $60\div 90^{\circ}\text{C}$  и давлении до 0,5 МПа) сульфида натрия в менее токсичные продукты – тиосульфат и сульфат натрия. В процессе каталитического обезвреживания СЩС около 80% сульфида натрия окисляется в тиосульфат натрия, а 20% - в сульфат натрия. Нейтрализация поступающей воды осуществляется серной кислотой (3). Осаждение внесенных с серной кислотой сульфат-ионов возможно проводить гидроксидом кальция или для нейтрализации СЩС может служить углекислый газ, который во взаимодействии с водой формирует слабую угольную кислоту (Баширов Р.Р., 2011). Таким образом, отстойник (3) в технологической схеме может быть заменен на реактор с мешалкой для нейтрализации диоксидом углерода исходя от экономической эффективности стадии для реальных условий. Предусмотрена подача очищенного стока (рециркуляция) для разбавления поступающей воды в 20 раз (4). С учетом накопленной биомассы в биофильтре, значительной метаболической активности микроорганизмов ( $q_s$  для системы КС-20 составил 141,6, для системы ПЭ – 181,56 мг/мг·ч.), с одной стороны, а также объема загрузки и высокой стоимости катализатора КС-20 (около 290 тыс. руб/м<sup>3</sup>) с другой стороны, для достижения требуемой степени очистки 4800 м<sup>3</sup> разбавленного стока за 1 сутки предлагается смешанная загрузка биофильтра (5): 10% - КС-20, 90% - полиэтиленовые гранулы. Биомасса поступает в виде суспензии (5.1), после осаждения избыточной биомассы (6) часть очищенной воды направляется на промывку биофильтра, либо на разбавление стока. Экономическая эффективность предлагаемой технологии биокаталитической очистки СЩС, была оценена по результатам расчета эколого-экономического ущерба от загрязнения поверхностного водного объекта СЩС 100 тыс. тонн при условии нахождения данного производства на территории Республики Татарстан и составила более 127 млн. руб./год.



## **Заключение**

1. Выявлено, что сероокисляющие микроорганизмы аборигенной микрофлоры нефти на примере Омбийского месторождения проявляют низкую окислительную активность в сравнении с микроорганизмами, выделенными из активного ила и биопленки в процессе очистки серосодержащих сточных вод.
2. Из биопленки лабораторных биофильтров для очистки химически загрязненных сточных вод выделена и исследована накопительная культура сероокисляющих микроорганизмов на модифицированной питательной среде Бейеринка без гидрокарбоната натрия, что обеспечило более эффективное накопление микробной культуры.
3. Показано, что предварительно адаптированная суспензионная культура сероокисляющих микроорганизмов не проявляет устойчивости к токсичному органическому компоненту стока, и эффективность биоокисления соединений серы суспензионными клетками в 16 раз ниже по сравнению с иммобилизованными микроорганизмами.
4. Проведена сравнительная оценка гетерогенных катализаторов в качестве активного носителя сероокисляющих микроорганизмов в системах биокаталитической очистки СЩС. Выявлено, что гетерогенный катализатор КС-20 с активным веществом фталоцианином кобальта не оказывает токсического действия на иммобилизованные микроорганизмы в отличие от никелевого катализатора. Эффективность окисления по субстрату в системе с никелевым катализатором составила менее 50%.
5. Установлено, что обогащение культуры иммобилизованных сероокисляющих микроорганизмов суспензионной микробной культурой позволяет повысить эффективность процесса в 2 раза.
6. Разработана принципиальная технологическая схема биокаталитической очистки СЩС, включающая предварительное каталитическое окисление высокотоксичных серосодержащих соединений с их окислением иммобилизованной микрофлорой.
7. Внедрение технологии на предприятии с образованием СЩС в количестве 100 тыс. тонн/год позволит сократить платежи за сбросы загрязняющих веществ в водный объект на 13,5 млн. руб/год. Предотвращенный экономический ущерб окружающей среде в случае внедрения локальной биокаталитической очистки сернисто-щелочных сточных вод составит более 127 млн. руб/год.

#### Основные публикации по теме диссертации

в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ:

1. Перушкина Е.В., Садыкова З.О., Сироткин А.С. Характеристика аборигенной микрофлоры высокосернистой нефти Республики Татарстан // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т.16, №9. С. 228-232.
2. Перушкина Е.В., Садыкова З.О., Сироткин А.С., Мубаракшина Л.Ф. Очистка промышленных сточных вод от восстановленных соединений серы с использованием иммобилизованных микробных культур // Вода: химия и экология. 2013. № 10 С. 39 – 44.
3. Садыкова З.О., Сироткин А.С., Перушкина Е.В.. Интенсификация процесса биокаталитического окисления соединений серы с использованием адаптированных микроорганизмов // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17, №15. С. 183-186.

#### В других изданиях:

4. Перушкина Е.В., Сироткин А.С., Садыкова З.О., Мубаракшина Л.Ф. Микробная деградация серосодержащих поллютантов в составе химически загрязненных сточных вод // III Байкальский Микробиологический симпозиум с междун. участием «Микроорганизмы и вирусы в водных экосистемах». Иркутск, 2011. С. 96-98.
5. Садыкова З.О., Сироткин А.С., Перушкина Е.В. Культивирование сероокисляющих микроорганизмов в технологиях обезвреживания сернисто-щелочных сточных вод // VII Всероссийская научная интернет-конференция «Интеграция науки и высшего образования в области био- и органической химии и биотехнологии». Уфа. УГНТУ, 2013. С. 73-74.
6. Матвеев А.Э., Садыкова З.О., Сироткин А.С., Перушкина Е.В. Иммобилизация сероокисляющих микроорганизмов на поверхности гетерогенных катализаторов // XIII Международная конференция молодых ученых «Пищевые технологии и биотехнологии». Казань, 2014. С.69.
7. Садыкова З.О., Сироткин А.С., Ахмадуллин Р.М. Научно-практические основы процессов сероокисления в технологиях биокаталитической очистки сточных вод // XV Международная конференция молодых ученых «Пищевые технологии и биотехнологии». Казань, 2016. С.230-233.

Заказ

Тираж 100

Офсетная лаборатория Казанского национального  
исследовательского технологического университета  
420015 г. Казань, ул. К. Маркса, 68